Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 36, No. 3, Jul.-Agu. 2022, p. 391-377

Effect of Zinc Oxide Nano-Particles (ZnO) on some Physical and Chemical Properties of Soils with Different Textures

S. Rezaei[1], H. Bayat[2*]

Received: 22-02-2022 Revised: 07-03-2022 Accepted: 13-06-2022 Available Online: 22-09-2022	**How to cite this article:** Rezaei S., and Bayat H. 2022. Effect of Zinc Oxide Nano-Particles (ZnO) on some Physical and Chemical Properties of Soils with Different Textures. Journal of Water and Soil 36(3):. (In Persian with English abstract) **DOI:** 10.22067/JSW.2022.75234.1143

Introduction

Given the energy crisis in the world, increasing environmental pollution, clean, renewable energy and the reduction of environmental pollution are needed. Soil is the main source of agricultural production. Therefore, maintaining soil health and fertility is very important for sustainable food production. Nanotechnology is a good way to reduce soil issues in agriculture, a promising method to improve soil properties and significant capacity to increase yield. Nanotechnology is one of the newest technologies that is used in all fields of science and research due to its high potential and unique features, including natural resources and soil protection. Nanoparticles have the ability to change some physical, mechanical and chemical properties of soil due to their very high specific surface area and activity. Nanoparticles increase the cation exchange capacity of soil and soil porosity. Among all nanoparticles, zinc oxide (ZnO) is one of the most widely used nanoparticles. Zinc oxide nanoparticles due to their high specific surface area can act as a bonding agent between particles and stabilize the soil structure by flocculating soil particles. Although many studies have used zinc oxide nanoparticles (ZnO) in the field of heavy metal contamination in soil, aqueous solutions and plants, the effect of one nanoparticle on soils with different textures has been less reported. Therefore, objective of this study was to investigate the effect of zinc oxide nanoparticles on some physical and chemical properties of soils with different textures.

Materials and Methods

In this study, three soil samples with different textures, including sandy loam, loam and clay were collected from three locations as Malayer, Abbasabad and Nahavand, in Hamedan province, respectively. Samples were taken from soil surface (0-20 cm depth). The soil samples were transferred to the Soil Physics Laboratory. After air drying, they were passed through a 4 mm sieve and mixed with specific weight percentages of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (zero, 0.5, 1 and 3 % W/W) in three replications. After preparing the treated samples, the soils were homogeneously poured into plastic containers measuring 18 × 5.5 × 18 cm with a specific bulk density related to the field. The treated soils in plastic containers, were wetted and dried with municipal water for 120 consecutive incubation period. After 120 days from the start of incubation, the samples were taken from the containers. Some physical and chemical properties including pH, cation exchange capacity, organic matter, calcium carbonate and electrical conductivity were measured.

Results and Discussion

The results showed that the use of nanoparticles increased the cation exchange capacity in two textures of loamy and clay soils. The increment was significant compared to the control in loamy soil at two levels of 1 and 3% and in clay soil in all three levels of 0.5, 1 and 3%. Electrical conductivity increased and decreased ($P < 0.05$) at 3% level for loamy soil and at 3% for sandy loam and clay soils, respectively. In contrast, the application of nanoparticles led to a decrease in pH and organic matter content ($P < 0.05$) in sandy loam and clay soils, respectively. At the level of zero and 0.5%, the order of pH was: sandy loam> clay> loamy soil, with significant differences. But at the level of 1%, the order of pH was: sandy loamy> loamy> clay, with significant differences.

1 and 2- Masters Degree of Soil Science and Associate Professor, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: h.bayat@basu.ac.ir)

At 3% level, the order of pH was: loamy> sandy loam> clay, with significant differences. At all levels of zero, 0.5, 1 and 3% of zinc oxide nanoparticles, the amount of organic matter was significantly in loamy> clay> sandy loam. Application of different levels of zinc oxide nanoparticles in clay soil reduced the percentage of calcium carbonate ($P < 0.05$) (at the 3% by weight level), but had no effect on the amount of this variable in sandy loam and loamy soils. At all levels of zero, 0.5, 1 and 3%, the amount of soil calcium carbonate was significantly in the following order: clay> sandy loam> loam.

Conclusion

According to the results obtained in this study, it can be concluded that the use of nanoparticles can be a good solution to reduce the harmful environmental effects of chemical fertilizers. In addition to the positive effect of zinc oxide nanoparticles on physical and chemical parameters in different textures, the selection of the most optimal level of zinc oxide nanoparticles should be economically applicable. This requires further studies to determine the significant effects of nanoparticles on the physicochemical properties of the soils in different conditions to determine the optimal amount of nanoparticles, in order to save costs.

Keywords: Metal oxides, Zinc oxide, Nanoparticles, Cation exchange capacity, Organic matter

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی
جلد ۳۶، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۱، ص. ۳۹۱-۳۷۷

تاثیر نانو ذرات اکسیدروی (ZnO) بر برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌هایی با بافت متفاوت

سحر رضایی[1]- حسین بیات[2]*

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۰۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۳

چکیده

فناوری نانو در کشاورزی می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های نوید بخش، کمک شایانی به بهبود ویژگی‌های خاک و افزایش قابل توجه محصول نماید. نانو ذرات به دلیل دارا بودن سطح ویژه بسیار زیاد، فعال و واکنش‌پذیر، توانایی تغییر در برخی از ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی خاک را دارند. با این وجود، تاثیر نانو ذرات اکسیدروی (ZnO) بر بسیاری از ویژگی‌های خاک تا کنون بررسی نشده است. بنابراین، هدف این مطالعه بررسی تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌هایی با بافت متفاوت بود. برای این منظور، نمونه‌برداری از ۳ خاک با بافت‌های لوم‌شنی، لومی و رسی انجام شد و با درصدهای وزنی مشخصی (صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد وزنی) از نانوذرات اکسیدروی در سه تکرار مخلوط گردید. خاک‌های تیمار شده درون ظروف پلاستیکی، به مدت ۱۲۰ روز تحت شرایط اشباع و خشک شدن متوالی قرار گرفتند. سپس اثرات احتمالی نانو ذرات اکسیدروی بر برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانو اکسیدروی سبب افزایش مقدار گنجایش تبادل کاتیونی و قابلیت هدایت الکتریکی ($P < 0.05$) در بافت‌های مختلف خاک گردید. در مقابل، کاربرد نانو ذرات اکسیدروی سبب کاهش pH ($P < 0.05$) در بعضی سطوح از خاک‌های لوم‌شنی و رسی گردید. هم‌چنین کاربرد سطوح مختلف نانو اکسیدروی در خاک رسی موجب کاهش درصد کربنات کلسیم معادل ($P < 0.05$) گردید، اما تأثیری بر مقدار این متغیر در خاک‌های لوم‌شنی و لومی نداشت. به‌طورکلی نانوذرات با دارا بودن خواص فیزیکوشیمیایی خاص می‌توانند برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک را تحت تأثیر قرار دهند.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، اکسیدهای فلزی، ظرفیت تبادل کاتیونی، ماده آلی، نانو ذرات

مقدمه

خاک از منابع اصلی تولیدات کشاورزی محسوب می‌شود. لذا، حفظ سلامتی و حاصلخیزی آن برای تولید پایدار غذا اهمیت زیادی دارد. میزان عناصر غذایی و رطوبت موجود در خاک همیشه باید در حد مطلوب بوده و میزان مواد آلاینده (سموم، فلزات سنگین و غیره) به حداقل ممکن کاهش یابد. در این راستا، فناوری نانو در کشاورزی می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های نوید بخش، کمک شایانی به بهبود ویژگی‌های خاک و افزایش قابل توجه محصول نماید (Servin *et al.*, 2015). فناوری نانو یکی از جدیدترین فناوری‌های موجود است که به علت پتانسیل بالا و ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن در تمام زمینه‌های علوم و تحقیقات از جمله منابع طبیعی و حفاظت خاک کاربرد دارد (Boroghani *et al.*, 2014). استفاده از این فناوری در زمینه کشاورزی منافع زیادی را با ارائه پتانسیل بالا برای افزایش قابل ملاحظه بهره‌وری کشاورزی با هزینه و ضایعات کمتر ایجاد کرده است (Kah, 2015). اخیراً استفاده از نانو ذرات به‌صورت اصلاح‌کننده‌های کودی و هم‌چنین بهسازهای خاک‌های آلوده به عناصر شیمیایی مختلف رو به افزایش است (Zareei and Kolahchi, 2016). ذرات نانو اغلب ویژگی‌های زیستی، فیزیکی و شیمیایی خاک، ازجمله جذب و نگه‌داشت عناصر غذایی، را به‌طور

۱ و ۲- به‌ترتیب دانش آموخته کارشناسی ارشد و دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان
(*- نویسنده مسئول: Email: h.bayat@basu.ac.ir)

DOI: 10.22067/JSW.2022.75234.1143

معنی‌داری تغییر می‌دهند (Kim *et al.*, 2016 ،Tassi, 2012، Mohammadi and Niazian, 2013).

نانوذرات به‌دلیل سطح ویژه بالایی که دارند موجب افزایش گنجایش تبادل کاتیونی خاک و افزایش تخلخل خاک می‌شوند (Ben- Moshe *et al.*, 2013). ساماروجوا و همکاران (Samarajeewa *et al.*, 2017) اشاره نمودند که افزایش غلظت نانو نقره موجب افزایش pH خاک گردید. غلظت زیاد کاتیون‌ها به‌ویژه کاتیون‌های قلیایی موجب افزایش قابلیت هدایت الکتریکی خاک می‌شود (Salardini, 2009). به موجب این امر، ولایی (Valaei, 2014) دریافت که نانو ذرات اکسید آهن و منیزیم به دلیل افزایش غلظت کاتیون‌ها در محلول خاک، باعث افزایش معنی‌دار قابلیت هدایت الکتریکی خاک شدند. طاها (Taha, 2015) در پژوهش اثرات نانو مس و نانو آلومینیوم بر پتانسیل و هدایت هیدرولیکی یک خاک ترکیب شده با بنتونیت با شاخص‌های پلاستیکی متفاوت، گزارش کردند که هدایت هیدرولیکی اشباع با افزایش نانو ذرات (به جزء نمونه خاک حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانو مس) کاهش یافت.

در میان تمامی ذرات نانو، اکسیدروی (ZnO) یکی از پرکاربردترین نانو ذرات به حساب می‌آید (Zhang *et al.*, 2007). نانو ذرات اکسیدروی با توجه به سطح ویژه بالا می‌توانند به‌عنوان عامل پیوند دهنده بین ذرات عمل کرده و با ایجاد هم‌آوری بین ذرات خاک، باعث پایداری ساختمان خاک گردند (Nanda *et al.*, 2003). بررسی‌ها نشان داده که سمیت نانوذرات به‌ویژه نانوذرات فلزی به ویژگی‌های فیزیکی ذرات از جمله اندازه، شکل، پوشش سطحی، زیست سازگاری، واکنش پذیری و روش ساخت نانوذرات بستگی دارد (Suresh *et al.*, 2013).

نانو اکسیدروی در حذف عناصر سنگین مانند کادمیوم، مس، نیکل و سرب از محلول‌های آبی (Mahdavi *et al.*, 2012)، حذف فسفات از محلول‌های آبی (Abdoli, 2015)، حذف آلودگی فسفات از آب‌های آلوده (Agha Alizadeh *et al.*, 2012) و هم‌چنین حذف نیترات از محلول‌های آب و خاک (Mahdavi *et al.*, 2018) مورد استفاده قرار گرفته است. تاکنون تأثیر نانو ذرات TiO_2، ZnO، Ag، کربن، اکسید آهن و منیزیم، فولرین و زئولیت بیشتر در خاک‌های شنی و لومی مورد تحقیق قرار گرفته است. باوجود این‌که در پژوهش‌های زیادی از نانو ذرات اکسیدروی در زمینه‌ی آلودگی فلزات سنگین در خاک، محلول‌های آبی و گیاه استفاده شده است، تأثیر یک نانو ذره بر خاک‌هایی با بافت متفاوت، کمتر گزارش شده است. بنابراین با در نظر گرفتن نقش نانو ذرات در اصلاح خاک‌ها در نقاط مختلف کشور و دنیا و هم‌چنین تأثیر این ذرات بر سلامت انسان و محیط‌زیست، بررسی اثر نانو ذرات اکسیدروی در هر سه نمونه خاک شنی، لومی و رسی ضروری به نظر می‌رسد. همچنین با توجه به موارد عنوان شده ملاحظه می‌گردد که در خصوص تأثیر مواد نانو بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک تحقیقات کافی صورت نگرفته است. پس با استناد به پژوهش‌هایی که تأثیر نانو ذرات اکسیدروی را بر برخی خواص خاک مورد بررسی قرار داده‌اند و با توجه به مرتبط بودن خواص خاک با یکدیگر، احتمالاً نانو ذرات بر سایر ویژگی‌های خاک تأثیر دارند که تاکنون بررسی نشده‌اند، یا بررسی اندکی در مورد آن‌ها صورت گرفته است و احتمال می‌رود که استفاده از ترکیبات نانو، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک ازجمله گنجایش تبادل کاتیونی، pH، قابلیت هدایت الکتریکی، کربنات کلسیم معادل و درصد ماده آلی خاک را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین هدف از این پژوهش بررسی تأثیر کاربرد نانوذرات اکسیدروی بر برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌هایی با بافت متفاوت، از نظر علمی و نه لزوما اقتصادی، بود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری و اندازه‌گیری ویژگی‌های خاک‌ها

برای انجام این پژوهش، ۳ نمونه خاک با بافت لوم‌شنی، لوم و رسی به‌ترتیب از ۳ منطقه ملایر، عباس‌آباد و نهاوند، واقع در استان همدان تهیه گردید. چون هدف یافتن خاک‌هایی با بافت ریز، متوسط و درشت بود و همه این‌ها در یک منطقه یافت نشد، بنابراین به ناچار نمونه‌برداری از مناطق مختلف صورت گرفت. از نظر مواد مادری، خاک‌های منطقه ملایر و نهاوند به ترتیب از مواد مادری شیستی[1] با فرسایش آبی متوسط و از رسوبات آبرفتی تشکیل شده‌اند (Soil Survey staff, 1999). محل نمونه‌برداری، رده‌بندی و سایر ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۱ آمده است.

نمونه‌برداری با اطلاع از ویژگی‌های خاک منطقه، از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری از سطح خاک و در فصل بهار انجام شد. آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در۳ تکرار و در مجموع ۳۶ نمونه آزمایشی (پس از اعمال تیمارها به نمونه‌های سه بافت خاک) طراحی گردید. فاکتورها شامل بافت خاک در ۳ سطح لوم‌شنی، لومی و رسی و درصد وزنی نانو ذرات اکسیدروی در ۴ سطح صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد بود. ۵۲۵ گرم خاک هوا خشک شده وزن شد و سپس با درصدهای وزنی مذکور از نانو ذرات اکسیدروی مخلوط گردید. مخلوط شدن خاک با نانو ذرات طی دو مرحله صورت گرفت. در مرحله اول خاک هوا خشک شده به چند قسمت تقسیم و به نسبت وزن هر قسمت به آن نانو ذرات اکسیدروی اضافه شد و تا به دست آوردن یک ترکیب همگن باهم مخلوط شدند. تغییر رنگ حاصل‌شده، نشان از به دست آمدن ترکیبی همگن بود.

1- Schist

جدول ۱- مشخصات محل‌های نمونه‌برداری خاک‌های مورد بررسی
Table 1- Characteristics of sampling sites of soils under consideration

	محل نمونه‌برداری Sampling location		
	ملایر Malayer	عباس آباد Abbas Abad	نهاوند Nahavand
محل نمونه‌برداری (Sampling location)	روستای مالیچه Maliche village	مزرعه عباس آباد Abbas Abad Farm	روستای کرک سفلی Kirk Sofla village
طول و عرض جغرافیایی (Latitude & Longitude)	48° 36′ 24″E 34° 15′ 2″N	48° 28′ 40″ E 34° 47′ 26″N	48 ° 17′ 14″E 34 ° 9′ 58″N
رژیم رطوبتی (Moisture regime)	Xeric	Xeric	Xeric
رژیم حرارتی (Thermal regime)	Mezic	Mezic	Mezic
رده‌بندی (Classification)	Regosols	Inceptisols	Cambisols
وضعیت کاربری (Land use)	کشت جو دیم Cultivation of barley	آیش Bayer	کشت عدس دیم Cultivation of rainfed lentils
ارتفاع از سطح دریا (متر) Height above sea level (m)	1852	1814	1652
میانگین بارش سالانه (میلی متر) Average annual rainfall (mm)	385	323	376
میانگین دمای سالانه (درجه سلسیوس) Average annual temperature (degrees Celsius)	8.5	11.3	12.5

در مرحله دوم، قسمت‌های جدا شده با هم ترکیب شد و مجددا با هم مخلوط شدند. پس از آماده‌سازی نمونه‌های تیمار شده، خاک‌ها به‌صورت همگن و با جرم مخصوص ظاهری مربوط به مزرعه در داخل ظروف پلاستیکی به ابعاد ۱۸ × ۵/۵ × ۸ سانتی‌متر ریخته شدند. در مجموع ۳۶ ظرف (۴ (سطح نانو ذره) × ۳ (تکرار) = ۱۲ ظرف برای هر بافت خاک) برای کل نمونه‌ها آماده گردید.

خاک‌های تیمار شده درون ظروف پلاستیکی، برای گذراندن دوره انکوباسیون ۱۲۰ روزه به‌طور متوالی با آب شهری تر و خشک شدند. بدین صورت که نمونه‌ها از بالا اشباع شدند و بعد از خشک شدن خاک تیمار شده تا حد نقطه پژمردگی دائم، دوباره خاک‌های تیمار شده اشباع می‌شدند. این اشباع شدن و خشک شدن متوالی تا پایان ۱۲۰ روز ادامه یافت. بعد از گذشت ۱۲۰ روز از شروع انکوباسیون، نمونه‌برداری از ظروف انجام شد. بر روی نمونه‌های برداشت‌شده از ظرف‌ها پس از اعمال تیمارها، ظرفیت تبادل کاتیونی، pH، قابلیت هدایت الکتریکی، کربنات کلسیم معادل و درصد ماده آلی خاک اندازه‌گیری شد.

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از روش‌های معمول اندازه‌گیری شدند. بدین منظور بافت خاک به روش هیدرومتر (Gee and Or, 2002)، ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از استات آمونیوم (Bower *et al.*, 1952) و کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون برگشتی (Page *et al.*, 1982) اندازه‌گیری شدند. همچنین pH خاک با آب مقطر در عصاره ۱ به ۵ با استفاده از دستگاه pH متر (NeoMet مدل 77P) (Thomas, 1996)، و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱ به ۵ توسط دستگاه هدایت‌سنج (JENWAY مدل ۴۵۱۰) (Rhoades, 1996) اندازه‌گیری شدند. مقدار ماده آلی با روش (Walkley and Black, 1934) اندازه‌گیری شد.

نانو ذرات ZnO از شرکت بازرگانی نوترینو تهران با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد تهیه شد. به منظور بررسی دقیق ویژگی‌های نانو ذره مورد مطالعه از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و تکنیک BET، در آزمایشگاه بیم گستر تهران انجام گردید. تعیین pH_{ZPC} نانوذرات اکسیدروی با استفاده از روش غوطه‌وری (Fiol and Villaescusa, 2009) انجام گردید. برخی ویژگی‌های کلی نانو ذرات اکسید روی در جدول ۳ آمده است.

جدول ۲- برخی از ویژگی‌های خاک‌های مورد بررسی

Table 2- Some characteristics of soils under consideration

	واحد Unit	بافت خاک Texture		
		Sandy Loam	**Loam**	**Clay**
Sand	(%)	60.4	45.12	15.68
Clay	(%)	19.6	23.6	43.6
Silt	(%)	20	31.28	40.72
ρ_b	(g cm^{-3})	1.39	1.06	1.08
ρ_s	(g cm^{-3})	2.43	2.25	2.36
TP	(v/v %)	0.43	0.53	0.54
MWD	(mm)	0.29	1.14	0.38
سنگریزه Gravel	(%)	26.5	2.06	6.96
CEC	(cmol$_c$ kg^{-1})	21.13	29.30	30.59
pH	-	8.62	7.15	8.07
EC	(dS m^{-1})	0.0235	0.0625	0.1329
OM	(%)	0.34	4.71	1.34
$CaCO_3$	(%)	14.5	5	33.75

ρ_b، جرم مخصوص ظاهری ؛ ρs، جرم مخصوص حقیقی؛ TP، تخلخل کل؛ MWD، میانگین وزنی قطر خاکدانه‌ها؛ CEC، گنجایش تبادل کاتیونی خاک؛ pH، واکنش خاک؛ EC، قابلیت هدایت الکتریکی؛ OM، ماده آلی؛ $CaCO_3$ و کربنات کلسیم معادل.

ρ_b: bulk density, TP: Total porosity, MWD: Mean weight diameter of aggregates, CEC: cation exchange capacity, pH: Potential hydrogen, EC: electrical conductivity, OM: Organic matter and $CaCO_3$: Calcium carbonate.

تجزیه وتحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار SAS. 9.2 انجام شد. مقایســه میانگین‌ها از طریق آزمون دانکن در ســطح ۵ درصــد مورد تجزیه گرفت. قبل از تجزیه و تحلیل داده‌ها، شـناسایی داده‌های پرت انجـام شـــد. نرمـال بودن توزیع خطا بـا اســـتفـاده از آزمون‌هـای کولموگروف- اســمیرنوف[1] و شــاپیرو- ویلک[2] (Razali and Wah, 2011) بررسی شد، که نشان‌دهنده نرمال بودن توزیع خطای مدل بود (داده‌ها نشان داده نشده است). برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel نسخه 2013 استفاده شد.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شـیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، در جدول ۲ آورده شده است.

گنجایش تبادل کاتیونی خاک لوم‌شنی در محدوده متوسط و برای خاک‌های لومی و رسی در محدوده بالا قرار گرفت (Metson, 1961). بر اسـاس pH اندازه‌گیری شـده، خاک لوم‌شـنی در کلاس خاک‌های کاملا قلیایی، خاک لومی در کلاس خاک‌های خنثی و خاک رســی در کلاس خاک‌های به طور متوســط قلیایی قرار گرفت (Bruce and Rayment, 1982). قـابلیـت هدایت الکتریکی هر ســه خاک مورد مطالعه در محدوده خاک‌های با شــوری کم قرار داشــت. از نظر ماده آلی، خاک لوم‌شـــنی جزو خاک‌های با ماده آلی خیلی کم، خاک لومی دارای مـاده آلی بالا و خاک رســی نیز جزو خاک‌های با ماده آلی کم محسوب شدند (Charman and Roper, 2007). همچنین خاک‌های لوم‌شـنی و رسی از نظر میزان آهک در طبقه‌بندی خاک‌های آهکی و خـاک لومی در محـدوده آهک کم قرار گرفتند (Horneck *et al.*, 2011).

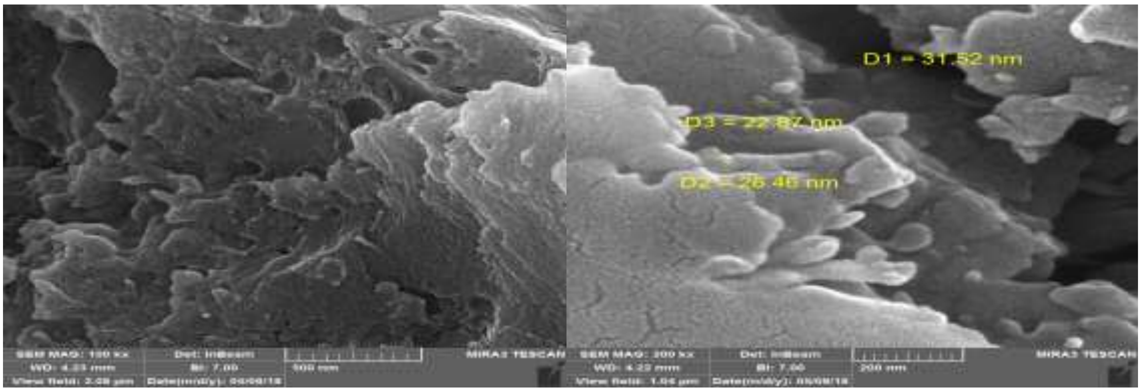
برای بررسـی دقیق خصـوصـیات ذرات نانو از تکنیک‌های SEM (شـکل ۱)، BET و XRD (شکل ۲) استفاده شده است و خصوصیات و ویژگی‌های ذرات نانو تعیین گردید.

همچنین برخی ویژگی‌هـای انـدازه‌گیری شـــده نـانو ذرات مورد مطالعه در جدول ۳ آورده شده است.

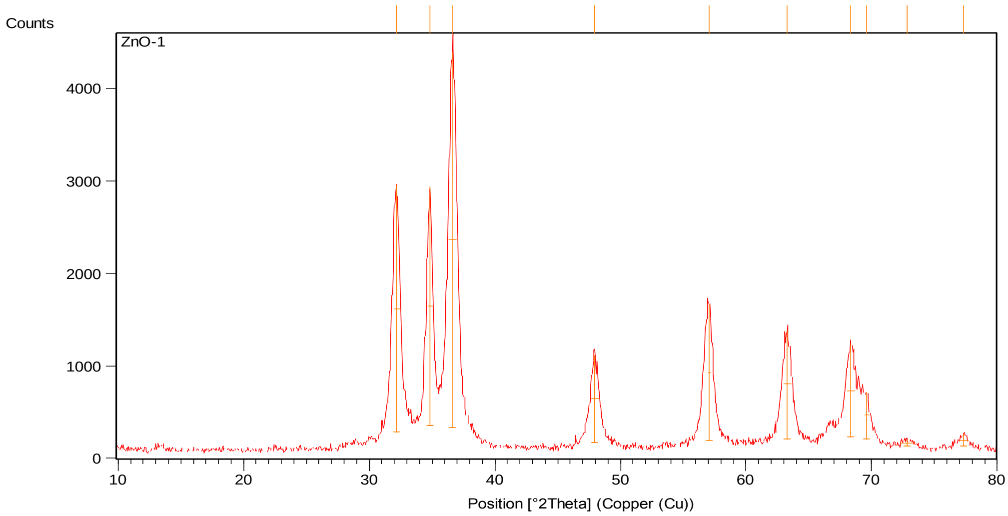
همچنین بررسی‌ها نشان داد که نانو ذرات اکسیدروی دارای رنگ ظاهری سفید شیری، شکل ظاهری ذرات تقریباً کروی (Journal of Nanoparticle Research)، pH در محدوده نســبتا قلیایی، قابلیت هدایت الکتریکی بالا، ســطح ویژه ۴۳/۹۳ مترمربع بر گرم، اندازه ذره ۳۰-۲۰ نانومتر، درجه خلوص ۹۹/۹ درصــد و چگالی ظاهری ۶/۶۰۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب، می‌باشد.

1- Kolmogorov- Smirnov

2- Shapiro Wilk



شکل ۱- تصاویر SEM ذرات اکسید روی
Figure 1-



شکل ۲ – تصاویر XRD نانوذرات اکسید روی
Figure 2-

جدول ۳- ویژگی‌های نانو ذره مورد مطالعه
Table 3- Properties of nanoparticles under consideration

نانو ذره Nanoparticles	فرمول Formula	pH	EC $(dS\ m^{-1})$	نقطه با بار صفر Point of Zero Charge	اندازه ذرات Particle size (nm)	اندازه منافذ Pore size (nm)	سطح ویژه Specific surface area $(m^2\ g^{-1})$	درجه خلوص Purity (٪)	تخلخل Porosity $(cm^3\ cm^{-3})$
اکسیدروی Zinc oxide	ZnO	7.78	0.0558	7.23	20 - 30	41.41	43.93	99.9	0.45

تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر ظرفیت تبادل کاتیونی

نتایج تجزیه واریانس کلیه متغیرهای مورداستفاده در این پژوهش در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج تجزیه واریانس اطلاعات به دست آمده نشان داد که تأثیر نوع بافت خاک، سطوح کاربرد نانو ذره و همچنین برهم‌کنش دو طرفه نوع بافت خاک × سطوح کاربرد نانو ذره در سطح ۱ درصد آماری بر متغیر گنجایش تبادل کاتیونی خاک

معنی‌دار شدند (جدول ۴).

مقایسه میانگین اثر سطوح مختلف کاربرد نانوذره بر ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نشان داد که استفاده از نانو ذرات موجب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در ۲ بافت خاک لومی و رسی شد، که این افزایش در خاک لومی در دو سطح ۱ و ۳ درصد و در خاک رسی در هر سه سطح ۰/۵، ۱ و ۳ درصد نسبت به شاهد معنی‌دار بود (شکل ۳- a).

نانو ذرات اکسیدروی با توجه به سطح ویژه بسیار بالا (۴۳/۹ متر مربع در گرم)، موجب افزایش تعداد گروه‌های عاملی همانند هیدروکسیل در واحد جرم (Ostan, 2004) و در نتیجه افزایش CEC خاک لومی و رسی خواهد شد. از سوی دیگر در خاک لومی نانواکسیدروی موجب افزایش pH خاک شد (شکل ۳-b). با افزایش pH به علت بارهای وابسته به pH، میزان بار منفی افزایش یافته و در نتیجه گنجایش تبادل کاتیونی خاک افزایش می‌یابد (Sparks, 2003). کنعانی زاده و همکاران (Kananizadeh *et al*., 2011) اثر کاربرد نانو ذرات رس مونت موریلونایت را بر خاک‌های رسی منطقه کهریزک تهران مورد بررسی قرار داده و به این نتیجه دست یافتند که افزودن ۴ درصد نانو رس موجب کاهش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک شده است. آن‌ها عنوان کردند که مقادیر یون‌های تک ظرفیتی و CEC در ترکیب رس‌های خاک کهریزک با ۴ درصد نانو رس، کمترین مقدار بوده و نانو رس موجب کمک به پراکنده ماندن این ترکیب شده است.

نتایج مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که در خاک لوم‌شنی، گنجایش تبادل کاتیونی با افزایش سطوح کاربرد نانو ذرات اکسیدروی نسبت به تیمار شاهد افزایش معنی‌داری نداشت، اما در تیمار ۱ درصد وزنی کمترین مقدار بود و با تیمار شاهد تفاوت معنی‌دار ($P < 0.05$) داشت. مواد آلی و جزء رس خاک از منابع اصلی بار منفی خاک به شمار می‌روند (Sparks, 2003). به همین علت، در خاک لوم‌شنی چون میزان رس و ماده آلی کم‌تر است، بنابراین میزان تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نسبت به خاک‌های لومی و رسی کمتر می‌باشد (Mirkhani *et al*., 2005). مواد آلی اهمیت فراوانی در افزایش گنجایش تبادل کاتیونی خاک دارند. تیمار نانو اکسیدروی موجب کاهش مقدار ماده آلی (معنی‌دار در هر سه سطح نانوذره نسبت به شاهد) و pH (معنی دار در سطوح ۱ و ۳ درصد نانوذره نسبت به شاهد) خاک لوم‌شنی (شکل ۴ و شکل ۳- b) شد. به همین علت در این خاک افزودن نانو ذره موجب کاهش گنجایش تبادل کاتیونی شد.

در تمامی سطوح کاربرد نانو ذره (صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد) گنجایش تبادل کاتیونی خاک‌های لومی و رسی تقریباً نزدیک به هم بودند و نسبت به خاک لوم‌شنی از میزان بالاتری برخوردار بودند. میزان pH و ماده آلی خاک‌های لومی و رسی نسبت به خاک شنی بالاتر بوده و به‌تبع آن گنجایش تبادل کاتیونی بالاتری نیز نسبت به خاک لوم‌شنی دارند. با افزایش درصد رس، مواد آلی و pH، میزان بارهای منفی کلوییدهای خاک افزایش یافته و در نتیجه میزان گنجایش تبادل کاتیونی خاک نیز افزایش پیدا می‌کند (Mirkhani *et al*., 2005).

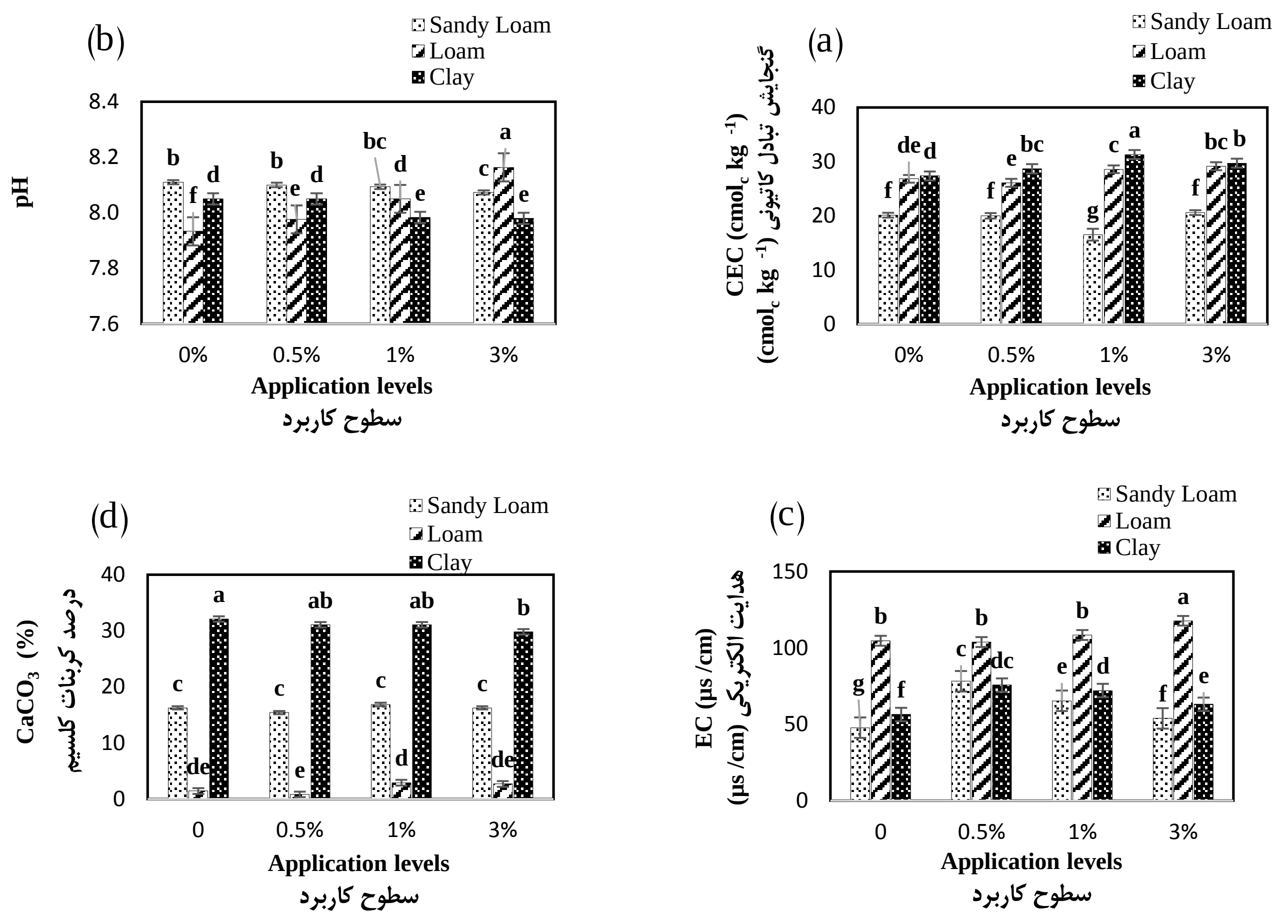
جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارها بر گنجایش تبادل کاتیونی، pH، قابلیت هدایت الکتریکی، کربنات کلسیم معادل و مقدار ماده آلی خاک

Table 4- Results of variance analysis of effects of treatments on cation exchange capacity, pH, electrical conductivity, calcium carbonate and organic matter

منابع تغییرات Source of variations	درجه آزادی Degree of freedom	CEC	pH	EC	$CaCO_3$	OM
		P-value				
بافت خاک (Soil texture)	2	< 0.0001	< 0.0001	<0.0001	< 0.0001	< 0.0001
سطوح کاربرد نانو ذره (Nanoparticle application levels)	3	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.1399	< 0.0001
نوع بافت × سطح کاربرد نانو ذره (Texture × Nanoparticle application levels)	6	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
ضریب تغییرات Coefficient of variation	-	2.4311	0.1479	3.9205	6.5128	2.6913

CEC: گنجایش تبادل کاتیونی خاک؛ pH: واکنش خاک؛ EC: قابلیت هدایت الکتریکی خاک؛ $CaCO_3$: کربنات کلسیم معادل خاک و OM: مقدار ماده آلی خاک.

CEC: cation exchange capacity, pH: Potential hydrogen, EC: electrical conductivity, $CaCO_3$: Calcium carbonate and OM: organic matter.



شکل ۳- اثر متقابل نوع بافت خاک و سطوح کاربرد نانو ذرات اکسیدروی (ZnO) بر (a) گنجایش تبادل کاتیونی، (b) pH، (c) قابلیت هدایت الکتریکی و (d) درصد کربنات کلسیم معادل خاک

در هر شکل وجود حروف مشابه بر روی هر یک از ستون‌ها نشان‌دهنده عدم وجود تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد آماری آزمون دانکن می‌باشد. خطوط عمودی بر روی هر ستون نشان‌دهنده انحراف استاندارد داده‌ها است.

Figure 3- Interaction effect of type of soil texture and application levels of zinc oxide nanoparticles on (a) soil cation exchange capacity (b) Potential hydrogen (c) electrical conductivity and (d) Percentage of soil calcium carbonate

Similar letters on the columns indicate no significant difference at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple mean comparison. The vertical line on bars shows the data's standard deviation.

نقطه با بار صفر[1] عدد یا نقطه‌ای از pH بوده که در آن مجموع بارهای الکتریکی برابر صفر می‌باشد. چنانچه pH اندازه‌گیری شده تیمار کمتر از نقطه با بارصفر باشد، سطح دارای خالص بار مثبت و اگر بزرگتر باشد سطح دارای خالص بار منفی می‌باشد (Essington, 2003؛ Mahdavi *et al*., 2015). تیمارهای نانو اکسیدروی در خاک لومی و رسی به ترتیب با داشتن pH حدود (۷/۹ – ۸/۱۷) و (۷/۹ – ۸/۰۸) که بیش‌تر از pH نقطه با بار صفر نانو اکسیدروی (PZC=۷/۲۳) است، خالص بار سطح را منفی کرده و موجب افزایش گنجایش تبادل کاتیونی در سطوح مختلف این خاک‌ها شده است. در pH بیش‌تر از نقطه صفر بارالکتریکی (PZC)، سطوح جذب کننده به دلیل تفکیک گروه‌های عاملی سطحی، دارای بار منفی شده و باعث افزایش جذب کاتیون‌ها می‌گردند (Liang *et al*., 2005).

1- Point of Zero Charge

از نظر مقایسه، در سطح صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد مقدار CEC در خاک‌های لومی و رسی به‌طورمعنی‌داری بیش‌تر از خاک لوم‌شنی و در خاک رسی نیز در سطوح ۰/۵ و ۱ درصد به طور معنی‌داری بیش‌تر از خاک لومی بود. دلیل این امر را می‌توان به مقدار بالای ماده آلی در خاک‌های لومی و رسی نسبت به خاک شنی و هم‌چنین مقادیر بالای درصد رس در خاک رسی نسبت به دو خاک دیگر و تجمع بارهای منفی در این خاک نسبت داد. ولی در سطح صفر و ۳ درصد، تفاوت معنی‌داری بین CEC خاک رسی و لومی مشاهده نشد. یعنی افزایش نانوذرات در سطوح ۰/۵ و ۱ درصد در خاک رسی در افزایش CEC نسبت به سطح ۳ درصد مؤثرتر بوده است. نتایج این پژوهش نشان از این داشت که افزودن نانو ذرات به خاک موجب افزایش معنی‌دار گنجایش تبادل کاتیونی خاک در بعضی سطوح بافت‌ها شده‌است که مطابق یافته‌های بن و همکاران (Ben- Moshe *et al.*, 2013) و بیات و همکاران (Bayat *et al.*, 2019) می‌باشد.

تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر pH خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر نوع بافت خاک، سطوح کاربرد نانو ذره و هم‌چنین برهم‌کنش دو طرفه نوع بافت خاک × سطوح کاربرد نانو ذره در سطح ۱ درصد آماری بر pH خاک معنی‌دار شد (جدول ۱). مقایسه میانگین اثر سطوح مختلف کاربرد نانو ذره بر pH خاک نشان داد که استفاده از نانو ذرات در سطح ۳ درصد در بافت لوم شنی و در سطح ۱ و ۳ درصد در بافت رسی موجب کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) pH خاک شد، ولی در خاک لومی همه سطوح کاربرد نانو ذره موجب افزایش معنی دار ($P < 0.05$) pH خاک نسبت به شاهد شدند، که تفاوت بین همه آن‌ها نیز با همدیگر معنی‌دار ($P < 0.05$) بود (شکل ۳- b).

کاربرد نانو ذرات مهندسی شده، با افزایش انتشار یون‌ها درخاک، pH خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Conway and Keller, 2016). Lal (2008) گزارش کرد که با استفاده از مواد نانو، pH و حاصلخیزی خاک افزایش یافته و ساختار فیزیکی خاک بهبود یافت. جیمبرت و همکاران (Gimbert *et al.*, 2007) بیان کردند که تجمع نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در محلول خاک همبستگی منفی با ویژگی‌های خاک ازجمله ماده آلی محلول و مقدار رس و همبستگی مثبت با قدرت یونی، پتانسیل زتا و pH خاک دارد.

با کوچک شدن ذرات در اندازه نانو بر میزان حلالیت ذرات افزوده شده و به همین دلیل میزان عنصر روی در محلول خاک افزایش می‌یابد. با توجه به پتانسیل یونی متوسط نانو ذرات روی، این ذرات هیدرولیز شده و موجب رسوب هیدروکسید روی در محلول خاک، آزاد شدن پروتون در محلول خاک و در نهایت کاهش pH خاک و ایجاد شرایط اسیدی می‌گردند (Bohn *et al.*, 2002). به‌همین علت در خاک لوم‌شنی و رسی در سطوح ذکر شده استفاده از نانو ذره اکسیدروی باعث کاهش pH گردید. از سوی دیگر تغییرات ماده آلی خاک می‌تواند موجب کاهش یا افزایش pH خاک شود. این عمل مربوط به تکامل مواد آلی و سطح تجزیه آن‌ها می‌باشد. مولکول‌های آلی توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند و سبب تولید CO_2، اسیدهای آلی و انتشار اولیه آمونیاک می‌شوند که موجب کاهش pH خاک می‌گردد (Moradi *et al.*, 2017).

علت افزایش pH در سطوح ۱ و ۳ درصد وزنی نانو اکسیدروی در خاک لومی احتمالاً به دلیل اثر رقت یعنی افزودن ۱ و ۳ درصد اکسید نانو و همین‌طور مصرف شدن پروتون‌های موجود در محلول خاک یا سطوح تبادلی در واکنش با نانو اکسید باشد. همچنین احتمالا یکی از دلایل افزایش pH در سطوح ۱ و ۳ درصد در خاک لومی نیز مربوط به pH خود نانو ذرات اکسیدروی (pH= ۷/۷۸) باشد که با توجه به درصدهای بیش‌تر نانوذره در سطوح ۱ و ۳ درصد موجب تأثیر بر افزایش pH شده باشد اما در نسبت‌های پایین‌تر نتوانسته تأثیر قابل توجهی داشته‌باشد. لازم به ذکر است به دلیل اینکه در اندازه‌گیری‌های انجام شده pH، انحراف استاندارد بسیار کمی وجود دارد، یعنی تکرارها بسیار به یکدیگر نزدیک هستند، تفاوت‌های در حد ۰/۰۵ واحد pH از نظر آماری معنی‌دار می‌شوند در حالیکه در عمل و واقعیت این تفاوت‌های اندک ممکن است اهمیت چندانی نداشته باشد.

بیان و همکاران (Bian *et al.*, 2011) بیان کردند که تجمع نانو ذرات ZnO وابستگی به pH را، با توجه به مقادیر گزارش شده برای نقطه با بار صفر، نشان می‌دهد. با توجه به pH_{ZPC} ذرات نانو اکسیدروی و مطالب گفته شده در قسمت گنجایش تبادل کاتیونی، pH محلول خاک حاوی نانو ذرات بیش‌تر از pH نقطه صفر بار الکتریکی ذرات نانو بوده در نهایت موجب تجمع خالص بار سطح منفی (Moradi *et al.*, 2017). و افزایش جذب کاتیون‌ها و افزایش pH خاک می‌گردد (Liang *et al.*, 2005). همچنین با توجه به اینکه pH خود نانو ذره (pH= ۷/۷۸) از pH_{ZPC} (PZC =۷/۲۳) بیش‌تر بوده، احتمالا به‌طور مؤثرتر موجب تجمع بار منفی و افزایش pH خاک می‌گردد.

در سطح صفر و ۰/۵ درصد مقدار pH به طور معنی‌داری به‌ترتیب خاک لوم‌شنی < رسی < لومی بود. با توجه به اینکه درصد ماده آلی در خاک لوم‌شنی < رسی < لومی می‌باشد، بنابراین تجزیه ماده آلی و تولید CO_2 در خاک لوم‌شنی کمتر شده و همچنین با توجه به مقدار کمتر و تجزیه کمتر ماده آلی و تولید CO_2 کمتر (Moradi *et al.*, 2017). در خاک لوم‌شنی، شاهد افزایش pH این خاک در سطوح صفر و ۰/۵ درصد وزنی نسبت به دو خاک دیگر هستیم. اما در سطح ۱ درصد مقدار pH به طور معنی‌داری به‌ترتیب خاک لوم‌شنی < لومی < رسی بود. به علت مقادیر ناچیز محتوای ماده آلی در خاک لوم‌شنی، طبیعتا در سطح ۱ درصد نیز باید با افزایش مقدار pH در این خاک

مواجه باشیم. اما در خاک لومی با توجه به محتوای بالای ماده آلی و گنجایش تبادل کاتیونی در این سطح، افزایش pH در سطح ۱ درصد امری منطقی می‌باشد. در سطح ۳ درصد مقدار pH به‌طور معنی‌داری به‌ترتیب خاک لومی > لوم‌شنی > رسی بود. علت افزایش معنی‌دار pH در سطح ۳ درصد خاک لومی نسبت به دو خاک دیگر را می‌توان به ویژگی قلیایی نانو ذرات اکسیدروی و تأثیر قابل توجه آن بر pH خاک لومی در سطح ۳ درصد نسبت به دو خاک دیگر دانست و علت افزایش pH خاک لوم‌شنی نسبت به خاک رسی در این سطح نیز به دلیل مقدار ناچیز محتوای ماده‌آلی در خاک لوم‌شنی نسبت به خاک رسی بوده‌است. همچنین در مقایسه بین تمامی سطوح خاک لوم‌شنی و رسی، همان‌طور که مشاهده می‌شود خاک لوم‌شنی در تمامی سطوح از مقدار محتوای ماده آلی کمتری نسبت به خاک رسی برخوردار می‌باشد (شکل ۴) و به علت تجزیه کمتر و تولید کمتر CO_2، از کاهش کمتر pH خاک نیز برخوردار می‌باشد.

تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر قابلیت هدایت الکتریکی خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر بافت خاک، سطوح کاربرد نانو ذره و همچنین برهم‌کنش دو طرفه نوع بافت خاک × سطوح کاربرد نانو ذره در سطح ۱ درصد آماری بر مقدار قابلیت هدایت الکتریکی خاک معنی‌دار شد (جدول ۱). مقایسه میانگین اثر سطوح مختلف کاربرد نانو ذره بر قابلیت هدایت الکتریکی خاک نشان داد که استفاده از نانو ذرات در خاک‌های لوم‌شنی و رسی در همه سطوح کاربرد نانو ذره و در بافت لومی تنها در سطح ۳ درصد موجب افزایش معنی‌دار ($P < 0.05$) قابلیت هدایت الکتریکی نسبت به شاهد شد (شکل ۳- c).

علت افزایش قابلیت هدایت الکتریکی را می‌توان با انحلال آهک خاک به دلیل شرایط اسیدی ایجاد شده ناشی از هیدرولیز ذرات Zn در محلول خاک مرتبط دانست، که موجب افزایش شوری خاک می‌گردد (Bohn *et al.*, 2002) و با توجه به کاهش pH در بعضی از سطح‌های خاک‌های لوم‌شنی و رسی، مورد پذیرش می‌باشد. همچنین ماده آلی خاک دارای بار وابسته به pH می‌باشد که با افزایش اسیدیته خاک، خالص بار الکتریکی منفی خاک زیاد شده و قابلیت هدایت الکتریکی خاک افزایش می‌یابد (Ostan, 2004). با توجه به مقدار بالای pH خاک برای تیمار ۳ درصد وزنی خاک لومی (شکل ۳-b)، افزایش قابلیت هدایت الکتریکی برای خاک لومی مورد قبول می‌باشد. همچنین با توجه به قابلیت هدایت الکتریکی نانو ذره اکسیدروی (EC= ۰/۰۵۵۸ dS/m)، یکی از دلایل افزایش مقدار قابلیت هدایت الکتریکی در هر سه خاک می‌تواند مربوط به تأثیر قابلیت هدایت الکتریکی خود نانو ذره باشد که در خاک لومی این تأثیر بیش‌تر بوده‌است. ولایی (Valaei, 2014) نیز گزارش کرد که افزودن تیمار نانو ذرات به خاک به دلیل افزایش غلظت کاتیون‌ها در محلول خاک، باعث افزایش قابلیت هدایت الکتریکی خاک می‌شود.

در تمامی سطوح صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد مقدار قابلیت هدایت الکتریکی در خاک لومی به طورمعنی‌داری بیش‌تر از خاک رسی و در خاک رسی نیز بیش‌تر از خاک لوم شنی (بجز سطح ۰/۵ درصد) می‌باشد. در سطوح صفر و ۰/۵ درصد مقدار pH خاک لومی به طور معنی‌داری کمتر از خاک‌های لوم‌شنی و رسی بود و با توجه به خاصیت اسیدی خاک لومی در سطوح صفر و ۰/۵ درصد و با توجه به انحلال بیش‌تر آهک در این سطوح، شاهد افزایش معنی‌دار مقدار قابلیت هدایت الکتریکی در خاک لومی نسبت به دو خاک دیگر بودیم. همچنین محتوای ماده آلی در تمامی سطوح نانو ذره به طور معنی‌داری به‌ترتیب خاک لومی> رسی > لوم‌شنی بود.

تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر درصد کربنات کلسیم معادل خاک

نتایج تجزیه واریانس‌ها نشان داد که تأثیر بافت خاک و همچنین برهم‌کنش دو طرفه بافت خاک و سطوح کاربرد نانو ذره در سطح ۱ درصد آماری بر درصد کربنات کلسیم معادل خاک معنی‌دار شد. اما تأثیر سطوح کاربرد نانو ذره به تنهایی بر این متغیر اثر معنی‌داری در سطح ۵ درصد آماری نداشت (جدول ۱). مقایسه میانگین اثر سطوح مختلف کاربرد نانو ذره بر کربنات کلسیم خاک نشان داد که تنها استفاده ۳ درصد از نانو ذرات موجب کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) مقدار کربنات کلسیم معادل در خاک رسی شد، ولی هیچ‌کدام از سطوح نانو ذره تأثیر معنی‌داری ($P < 0.05$) بر مقدار این متغیر در خاک لوم‌شنی و لومی نداشتند (شکل ۳- d).

علت عدم تغییر میزان کربنات کلسیم معادل در خاک‌های لوم‌شنی و لومی احتمالا می‌تواند مرتبط با شرایط نگهداری نمونه‌ها در طی بازه زمانی دوره خشک و مرطوب شدن متناوب بوده باشد. در بازه زمانی مشخص شده به این علت که هیچ ورودی یا خروجی کربنات کلسیم به ظروف حاوی خاک‌های تیمار شده رخ نداده است، بنابراین عدم تغییر این متغیر امری بدیهی و منطقی می‌باشد.

از طرف دیگر، کربنات کلسیم جزو نمک‌های معکوس است به این معنی که با افزایش دما و همچنین با افزایش pH مقدار آن کاهش پیدا می‌کند و بالعکس (Lindsay, 1979). از این رو، احتمالا علت کاهش کربنات کلسیم معادل در خاک رسی در تیمار ۳ درصد نانو اکسیدروی کاهش pH این خاک باشد، که منجر به افزایش حلالیت کربنات کلسیم و در نهایت کاهش مقدار آن در خاک می‌گردد. یعنی با کاهش pH و اسیدی شدن محلول خاک، مقادیر کاتیون‌های تبادلی کلسیم و منیزیم خاک کاهش پیدا می‌کند (Sparks, 2003). کاهش pH خاک به سبب ماهیت اسیدی خاک رسی در تیمار ۳ درصد وزنی (شکل ۳- b)، موجب انحلال کربنات کلسیم معادل و رهاسازی CO_2

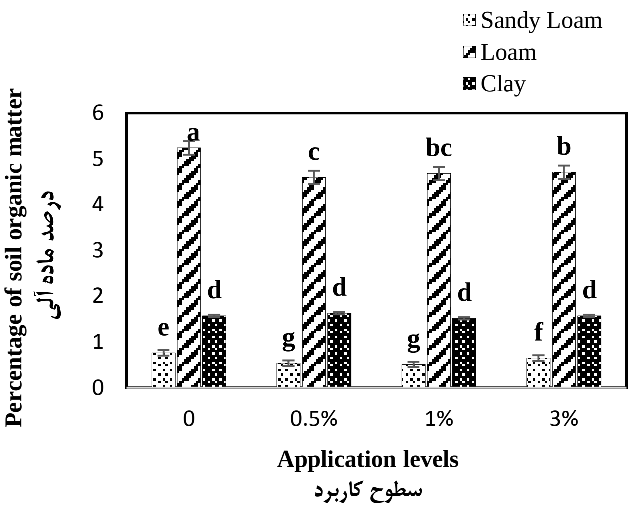
در محلول خاک شـــده، که این افزایش غلظت CO_2 علت کاهش pH خاک نیز به شـمار می‌رود. احتمالا علت دیگر کاهش کربنات کلسـیم میتواند مربوط به اثر رقت (مخلوط کردن خاک با ذرات نانو) بوده باشد، که البته با توجه به نسـبت‌های پایین به کار رفته از نانو ذرات در این پژوهش، این دلیل از اهمیت کمتری برخوردار می‌باشـد. این یافته‌ها با نتایج ولایی (Valaei, 2014) مطابقت داشت.

در تمامی سـطوح صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد، مقدار کربنات کلسیم خاک به‌طور معنی‌داری به‌ترتیب، رســی > لوم شـــنی > لومی بود. بنـابراین اضـــافـه کردن نانو ذرات تاثیر قابل توجهی بر روند کربنات کلسـیم موجود در خاک‌ها نداشــته اسـت. در سـه خاک مورد نظر در تمامی سـطوح مقدار کربنات کلسـیم کم شـده و یا تفاوت معنی‌داری نداشـتند که با توجه به بسته بودن سیستم در طی دوره انکوباسیون و این‌کـه هیچ‌گونه تعامل کربنات کلســیم با محیط بیرون وجود ندارد، بدون تغییر بودن و یا کاهش اندک آن امری بدیهی می‌باشد.

تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر مقدار ماده آلی خاک

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر بافت خاک، سطوح کـاربرد نـانو ذره و هم‌چنین برهم‌کنش دو طرفـه نوع بـافـت خاک و ســـطوح کاربرد در ســـطح ۱ درصـــد آماری بر متغیر ماده آلی خاک معنی‌دار شـــد (جدول ۱). نتایج مقایســـه میانگین اثر ســـطوح مختلف کاربرد نانو ذره بر محتوای ماده آلی خاک نشان داد که در خاک لومی، همه سطوح نانو ذرات، موجب کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) مقدار ماده آلی خاک نسـبت به شاهد شد. در خاک رسی تفاوت معنی‌داری ($P < 0.05$) بین سـطوح مختلف کاربرد نانو ذره نسبت به تیمار شاهد وجود نداشـت (شـکل ۴). در خاک لوم‌شـنی نیز روند خاصـی مشاهده نشد. علت عدم تأثیر معنی‌دار نانو ذرات اکســیدروی بر میزان ماده آلی در برخی از ســـطوح را می‌توان به حفظ تیمارها در شـــرایط نگه‌داری آزمایش ربط داد، چرا که تیمارها در معرض حداقل نور و هوا قرار گرفتند. این یافته‌ها با نتایج بن و همکاران (Ben- Moshe *et al.*, 2013) و ولایی (Valaei, 2014) مطابقت داشت.

نتایج این پژوهش نشــان داد که با افزودن نانو ذره، ماده آلی در خاک کاهش می‌یابد که بر خلاف یافته‌های محققان دیگر می‌باشد که احتمالا می‌توان علت آن را به دوره تر و خشــک شـدن خاک در بازه زمانی مشخص و اکسید شدن ماده آلی توسط موجودات زنده ربط داد که موجب افزایش شرایط اکسیداسیون و احیا و در نتیجه کاهش ماده آلی در خاک می‌شـــود (Fierer and Schimel, 2001؛ Wu and Brookes, 2005).



شکل ۴- اثر متقابل نوع بافت خاک و سطوح کاربرد نانو ذرات اکسید روی (ZnO) بر درصد ماده آلی خاک

حروف مشابه بر روی هر یک از ستون‌ها نشان‌دهنده عدم وجود تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد آزمون دانکن می‌باشد. خطوط عمودی بر روی هر ستون نشان‌دهنده انحراف استاندارد داده‌ها است.

Figure 4- Interaction effect of type of soil texture and application levels of zinc oxide nanoparticles on percentage of soil organic matter

Similar letters on the columns indicate no significant difference at $P < 0.05$ based on Duncan's multiple mean comparison. The vertical line on bars shows the data's standard deviation.

ولی چون خاک رسی در دوره خشک شدن هم تهویه کمی داشته، احتمالا اکسیداسیون و احیا در آن کم بوده و کاهش معنی‌دار ماده آلی هم در آن مشاهده نشد و تغییرات ماده آلی معنی‌دار نبود. از طرفی دیگر، ماده آلی هنگامی افزایش می‌یابد که گیاه و موجود فتوسنتز کننده‌ای در خاک وجود داشته باشد (Rasse *et al.*, 2005)، در حالی که در هیچ یک از خاک‌های مورد مطالعه، گیاه و موجود فتوسنتز کننده‌ای وجود نداشته تا منبعی برای افزایش محتوای ماده آلی خاک باشد. هم‌چنین یکی دیگر از علت‌های این کاهش می‌تواند مربوط به اثر رقیق‌سازی (مخلوط شدن خاک + نانو) باشد که موجب کاهش میزان ماده آلی در خاک‌های مذکور (لوم‌شنی و لومی) شده‌است.

درتمامی سطوح صفر، ۰/۵، ۱ و ۳ درصد استفاده از نانو ذره روی، مقدار ماده آلی به طور معنی‌داری به‌ترتیب خاک لومی> رسی > لوم شنی بود. این نتیجه بدین مفهوم است که اضافه کردن نانو ذرات نتوانست تأثیری بر روند تفاوت ماده آلی موجود در خاک‌ها داشته باشد. ولایی (Valaei, 2014) طی پژوهشی برای بررسی اثرات نانو ذرات اکسیدمنیزیم و آهن بر خاک به این نتیجه دست یافت که ماده آلی خاک تحت تأثیر نانو ذرات قرار نگرفته‌است. وی دلیل این امر را نگه‌داری نمونه‌ها در شرایط حداقل نور و هوا و کاهش فعالیت میکروارگانیسم‌ها عنوان کرد.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که اضافه کردن نانو اکسیدروی ممکن است به عنوان یک روش مؤثر برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک در نظر گرفته بشود. بدون شک با بهره‌گیری از مزیت‌های فناوری نانو به عنوان یک فناوری پیشرفته نو ظهور در بخش کشاورزی، می‌توان به نتایج مطلوبی از جمله توسعه کشاورزی پایدار و سازگار با محیط‌زیست دست یافت. با برآیندی از نتایج آزمایشات می‌توان گفت افزایش نانو اکسیدروی موجب افزایش مقدار گنجایش تبادل کاتیونی و قابلیت هدایت الکتریکی خاک در بافت‌های مختلف خاک گردید که این امر به دلیل سطح ویژه بسیار بالای این ذرات و افزایش انحلال کربنات کلسیم ناشی از هیدرولیز ذرات روی در محلول خاک می‌باشد. نانو ذره روی در خاک لومی موجب افزایش pH شد. هم‌چنین کاربرد سطوح مختلف نانو اکسیدروی در خاک رسی موجب کاهش درصد کربنات کلسیم گردید اما تأثیری بر مقدار این متغیر در خاک‌های لوم‌شنی و لومی نداشت.

بدین ترتیب باتوجه به تأثیر مثبت نانو اکسیدروی بر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده در بافت‌های مختلف، انتخاب بهینه‌ترین سطح نانو اکسید روی باید به گونه‌ای باشد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. که این امر نیازمند مطالعات بیشتری برای تعیین اثرات قابل توجه نانو ذرات بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و در شرایط متفاوت برای تعیین مقدار مطلوب نانو ذرات، به منظور جلوگیری از اثرات زیست‌محیطی است.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از داوران و سردبیر محترم به خاطر ارئه نظرات ارزنده که موجب بهبود مقاله گردید قدردانی نمایند.

منابع

1. Abdoli M. 2015. Removal of phosphorus from aqueous solutions by bare and modified nano oxide particles (MgO, ZnO & TiO_2). Masters Thesis. Malayer College of Agriculture 124-1. (In Persian)
2. Agha Alizadeh T., Samadi K., Azizian Y., and Khodayari A. 2012. Synthesis of ZnO nanoparticles under ultrasound and evaluation of their effect on phosphate removal from contaminated waters. National Conference on Water and Wastewater Science and Engineering 1-8. (In Persian)
3. Bayat H., Kolahchi Z., Valaey S., Rastgou M., and Mahdavi S. 2019. Iron and magnesium nano-oxide effects on some physical and mechanical properties of a loamy Hypocalcic Cambisol Geoderma 335: 57-68. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.08.007.
4. Ben-Moshe T., Frenk S., Dror I., Minz D., and Berkowitz B. 2013. Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties. Chemosphere 90:640-646. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.018.
5. Bian S.W., Mudunkotuwa I.A., Rupasinghe T., and Grassian V.H. 2011. Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. Langmuir 27(10): 6059-6068. https://doi.org/10.1021/la200570n.
6. Bohn H.L., Myer R.A., and O'Connor G.A. 2002. Soil chemistry. John Wiley & Sons.
7. Boroghani M., Mirnia S.K., Vahhabi J., and Ahmadi S.J. 2014. Investigation of Nanozeolite Effects on Soil Erosion Decreasing using FEL3 Rainfall Simulator. Journal of Watershed Management Research 5(9): 95-106. (In Persian)
8. Bower C.A., Reitemeier R.F., and Fireman M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. Soil Science 73(4): 251-262. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1952SoilS..73..251B/doi:10.1097/00010694-195204000-00001.

9. Bruce R.C., and Rayment G.E. 1982. Analytical methods and interpretations used by the Agricultural Chemistry Branch for Soil and Land Use Surveys. Queensland Department of Primary Industries. Bulletin QB8 (2004), Indooroopilly, Queensland. https://doi.org/10.4236/as.2015.610108.
10. Conway J.R., and Keller A.A. 2016. Gravity-driven transport of three engineered nanomaterials in unsaturated soils and their effects on soil pH and nutrient release. Water Research 98: 250-260. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.021.
11. Charman P.E.V., and Roper M.M. 2007. Soil organic matter. In 'Soils – their properties and management'. 3rd edn. (Eds P. E. V. Charman and B. W. Murphy.)pp. 276–285. (Oxford University Press: Melbourne.)
12. Essington M.E. 2015. Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC press.
13. Fierer N., and Schimel J.P. 2002. Effects of drying–rewetting frequency on soil carbon and nitrogen transformations. Soil Biology and Biochemistry 34(6): 777-787. https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00007-X.
14. Fiol N., and Villaescusa I. 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. Environmental Chemistry Letters 7(1): 79-84.Gee GW and Or D, 2002. Particle- Size analysis. Pp. 225-295. In: Warren AD, (ed). Methods of Soil Analysis. https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0.
15. Gee GW., and Or D. 2002. Particle- Size analysis. Pp. 225-295. In: Warren AD, (ed). Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods. Soil Science Society of America Inc. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c12.
16. Gimbert L.J., Hamon R.E., Casey P.S., and Worsfold P.J. 2007. Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. Environmental Chemistry 4(1): 8-10. http://dx.doi.org/10.1071/EN06072.
17. Horneck D.A., Sullivan D.M., Owen J.S., and Hart J.M. 2011. Soil test interpretation guide.1-12.
18. Kah M. 2015. Nanopesticides and nanofertilizers: emerging contaminants or opportunities for risk mitigation? Frontiers in Chemistry 64(3): 1-6. https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00064.
19. Kananizadeh N., Ebadi T., Khoshniat S.A., and Mousavirizi S.E. 2011. The positive effects of nanoclay on the hydraulic conductivity of compacted Kahrizak clay permeated with landfill leachate. Clean–Soil, Air, Water 39(7): 605-611. https://doi.org/10.1002/clen.201000298.
20. Kim J. (Ed.). 2016. Advances in Nanotechnology and the Environment. CRC Press .
21. Lal R. 2008. Promise and limitation of soils to minimize climate change. Journal of Soil and Water Conservation 63(4): 113-118. https://doi.org/10.2489/jswc.63.4.113A.
22. Liang P., Ding Q., and Song F. 2005. Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples. Journal of Separation Science 28(17): 2339-2343. https://doi.org/10.1002/jssc.200500154.
23. Lindsay W.L. 1979. Chemical equilibria in soils: John Wiley and Sons Ltd.
24. Mahdavi S., Jalali M., and Afkhami A. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe3O4, ZnO, and CuO nanoparticles. In Nanotechnology for Sustainable Development (pp. 171-188). Springer. Cham. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0846-0.
25. Mahdavi S., Afkhami A., and Merrikhpour H. 2015. Modified ZnO nanoparticles with new modifiers for the removal of heavy metals in water. Clean Technologies and Environmental Policy 17(6): 1645-1661. https://doi.org/10.1007/s10098-015-0898-9.
26. Mahdavi S., Molodi P., and Zarabi M. 2018. Utilization of bare MgO, CeO_2, and ZnO nanoparticles for nitrate removal from aqueous solution. Environmental Progress & Sustainable Energy 37(6) :1908-1917. https://doi.org/10.1002/ep.12865.
27. Metson A.J. 1961. Methods of chemical analysis for soil survey samples. Soil Bureau Bulletin No. 12, New Zealand Department of Scientific and Industrial Research pp. 168–175. (Government Printer: Wellington, New Zealand.). https://doi.org/10.2134/agronj1957.00021962004900040024x.
28. Mirkhani R., and Saadat S. 2005. Using Particle Size Distribution and Organic Carbon Percentage to Predict the Cation Exchange Capacity of Soils of Lorestan Province 19(2): 235-242.
29. Mohammadi M., and Niazian M. 2013. Investigation of nano-clay effect on geotechnical properties of Rasht clay. International Journal Advance Science Technology Research 3: 37-46.
30. Moradi N,. Rasouli-Sadaghiani M.H,. and Sepehr E. 2017. The effect of type and amount of biochar on some soil properties and usability of some nutrients in a calcareous soil. Journal of Water and Soil (Agricultural Sciences and Industries) 31: 1246-1232. (In Persian with English abstract)
31. Nair R., Varghese S.H., Nair B.G., Maekawa T., Yoshida Y., and Kumar D.S. 2010. Nanoparticulate material delivery to plants. Plant Science 179(3): 154-163. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.04.012.
32. Nanda K.K., Maisels A., Kruis F.E., Fissan H., and Stappert S. 2003. Higher surface energy of free nanoparticles. Physical Review Letters 91(10): 106102. https://doi.org/10.1103/physrevlett.91.106102.
33. Ostan Sh. 2004. Soil chemistry with an environmental attitude. Tabriz University Press. 454-1. (In Persian)
34. Page A.L., Miller R.H., and Keeney D.R. 1982. Chemical and microbiological properties. Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed.Agron.Monogor. No. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
35. Rasse D.P., Rumpel C., and Dignac M.F. 2005. Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific

stabilisation. Plant and Soil 269(1-2): 341-356. https://doi.org/10.1007/s11104-004-0907-y.
36. Razali N.M., and Wah Y.B. 2011. Power comparisons of shapiro-wilk, kolmogorov-smirnov, lilliefors and anderson-darling tests. Journal of Statistical Modeling and Analytics 2(1): 21-33.
37. Rhoades J.D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. p. 417-435. Methods of Soil Analysis. Part 3.Chemical Methods. ASA and SSSA, Madison, USA. Journal of Nanoparticle Research 2: 427-445. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14.
38. Salardini A. 2009. Soil fertility. University of Tehran Publications 430-1. (In Persian)
39. Samarajeewa A., Velicogna J., Princz J., Subasinghe R., Scroggins R., and Beaudette L. 2017. Effect of silver nano-particles on soil microbial growth, activity and community diversity in a sandy loam soil. Environmental Pollution 220: 504-513. http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.094.
40. Servin A., Elmer W., Mukherjee A., De la Torre-Roche R. Hamdi H., White J.C., Bindraban P., and Dimkpa C. 2015. A review of the use of engineered nanomaterials to sup-press plant disease and enhance crop yield. Journal of Nanoparticle Research 17: 1-21. http://dx.doi.org/10.1007/s11051-015-2907-7.
41. Soil Survey Staff. 1999. Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making. Soil Use Manage. 8: 152-154.
42. Sparks D.L. 2003. Environmental soil chemistry. Elsevier.
43. Suresh A.K., Pelletier D.A., and Doktycz M.J. 2013. Relating nanomaterial properties and microbial toxicity. Nanoscale 5: 463-474. https://doi.org/10.1039/C2NR32447D.
44. Taha M.R., Jawad I.T., and Majeed Z.H. 2015. Treatment of Soft Soil with Nano Magnesium Oxide. 1-8.
45. Tassi E., Pini R., Gorini F., Valadão I. C.R.P., and De Castro J.A. 2012. Chemical and physical properties of soil influencing Tio2 nanoparticles availability in terrestrial ecosystems. Journal of Environmental Research and Development 6(4): 1034-1038.
46. Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. p. 475-490. In: Page, A.L., Somner, C.E. and Nelson, P.W. (Eds.). Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods. ASA and SSSA, Madison, USA. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.
47. Walkley A., and Black I.A. 1934. An examination of the Digestion method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37(1): 29-38. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1934SoilS..37...29W/doi:10.1097/00010694-193401000-00003.
48. Wu J., and Brookes P.C. 2005. The proportional mineralization of microbial biomass and organic matter caused by air-drying and rewetting of a grassland soil. Soil Biology and Biochemistry 37(3): 507-515. http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.07.043.
49. Valaei P. S. 2014. Effect of Nanoparticles (Iron Oxide and Magnesium) on Some Soil Physical and Chemical Properties. Masters Thesis. Malayer College of Agriculture. 124-1. (In Persian with English abstract)
50. Zarei Sarabi M., and Kolahchi Z. 2016. The effect of nanoparticles on the retention and absorption coefficient of potassium. Third Conference on New Findings in the Environment and Agricultural Ecosystems. (In Persian)
51. Zhang G. 2007. Soil nanoparticles and their influence on engineering properties of soils. In Advances in Measurement and Modeling of Soil Behavior 173: 1-13. https://doi.org/10.1061/40917(236)37.